

カゴ状希土類化合物におけるラットリング効果による熱伝導率低減機構の解明

その他（別言語等） のタイトル	Mechanism of Thermal Conductivity Reduction by Rattling Effect in Rare Earth Compounds with Cage-Like Structure
著者	関根 ちひろ, 川村 幸裕, 武田 圭生, 澤口 直哉, 酒井 彰, 中根 英章
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	3-7
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2821

カゴ状希土類化合物におけるラットリング効果による熱伝導率低減機構の解明

その他（別言語等） のタイトル	Mechanism of Thermal Conductivity Reduction by Rattling Effect in Rare Earth Compounds with Cage-Like Structure
著者	関根 ちひろ, 川村 幸裕, 武田 圭生, 澤口 直哉, 酒井 彰, 中根 英章
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	63
ページ	3-7
発行年	2014-03-18
URL	http://hdl.handle.net/10258/2821

カゴ状希土類化合物におけるラットリング効果 による熱伝導率低減機構の解明

関根 ちひろ^{*1,*2}, 川村 幸裕^{*2}, 武田 圭生^{*1,*2}, 澤口 直哉^{*1,*2}, 酒井 彰^{*3,*2}, 中根 英章^{*1,*2}

Mechanism of Thermal Conductivity Reduction by Rattling Effect in Rare Earth Compounds with Cage-Like Structure

Chihiro SEKINE^{*1,*2}, Yukihiro KAWAMURA^{*2}, Keiki TAKEDA^{*1,*2}, Naoya SAWAGUCHI^{*1,*2}
Akira SAKAI^{*3,*2}, and Hideaki NAKANE^{*1,*2}

(原稿受付日 平成 25 年 9 月 30 日 論文受理日 平成 26 年 1 月 24 日)

Abstract

Rare earth compounds with a cage-like structure have been actively studied as potentially useful thermoelectric material because the compounds are believed to have low lattice conductivity due to a local anharmonic vibration of guest ions inside the cage. We have synthesized new skutterudite compounds, which are typical materials with a cage-like structure, and investigate their crystallographic, transport, thermoelectric properties in order to elucidate the mechanism of thermal conductivity reduction by local anharmonic phonons (rattling effect). We report some experimental evidences about rattling motion in skutterudite compounds and discuss the mechanism.

Keywords : Thermoelectric material, High pressure synthesis, Rattling, Anharmonic phonon

1 はじめに

熱電変換材料は、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる材料であり、廃熱等を利用した温度差発電に利用できる。しかし、この発電技術を普及させるためには、材料の変換効率を大きく向上させることが課題となっている。熱電変換材料の性能は、以下の性能指数 $Z [1/K]$ という指標で表される。

$$Z = S^2 / \rho \kappa \cdots \cdots (1)$$

ここで、 $S [V/K]$ はゼーベック係数、 $\rho [\Omega m]$ は電気抵抗率、 $\kappa [W/mK]$ は熱伝導率である。さらに、熱伝導率 κ は電子系による寄与 κ_E と格子系による寄

与 κ_L の和で表される。熱電変換材料の性能指数 Z は温度の逆数の次元を持っているので、通常、絶対温度 $T [K]$ をかけた無次元性能指数 ZT が用いられ、 $ZT > 1$ が実用化の目安とされている。(1) 式より、高い性能指数 Z を実現するためには、 S が大きく、 ρ , κ が小さい材料を開発できれば良いのだが、 S , ρ , κ_E はいずれもキャリア濃度の関数であり、 S と ρ , κ_E は互いにトレードオフの関係にあるため、その実現は容易ではない。一方、格子熱伝導率 κ_L はキャリア濃度に関係なく結晶構造等で決まるため、独立に制御することが可能である。最近、この点に着目した材料開発が行われている。

充填スキテルダイト、クラスレート、パイロクロアなど結晶構造中に高対称のカゴ状構造を有する希土類化合物では、カゴ内部に弱く結合したゲストイオン（希土類イオン）が巨大振幅の局所的な独立振動（局在非調和フォノンあるいはラットリングと呼ばれる）することにより、調和フォノンによる熱の伝播を妨げ、格子熱伝導率 κ_L を著

*1 室蘭工業大学 もの創造系領域

*2 室蘭工業大学 環境調和材料工学研究センター

*3 室蘭工業大学 しくみ情報系領域

しく低減させると考えられている．このラットリング効果を顕著に示す材料系を利用した高性能熱電変換材料の開発が注目されている．格子熱伝導率の低減は，キャリア濃度の最適化とは独立に熱電特性の向上が可能な方法であり，飛躍的な性能向上につながる可能性が高い．

2 スクッテルダイト化合物

スクッテルダイト化合物は，ラットリング効果により優れた熱電特性を示す材料系として期待されている．スクッテルダイト化合物には，二元系の非充填スクッテルダイト化合物と三元系の充填スクッテルダイト化合物の2種類が存在する．図1に結晶構造を示す．どちらの化合物も体心立方晶系で，空間群 $Im\bar{3}$ (T_h^h) である．非充填スクッテルダイト化合物(図1a)は一般形が MX_3 ($M=\text{Co, Rh, Ir, Ni}$; $X=\text{P, As, Sb}$) または $\square M_4X_{12}$ ($\square=\text{空隙}$) で表され，3元系の充填スクッテルダイト化合物(図1b)は，一般系を RT_4X_{12} ($R=\text{アルカリ土類元素, 希土類元素, アクチノイド元素など, } T=\text{Fe, Ru, Os, Pt}; X=\text{P, As, Sb, Ge}$) で表される．充填スクッテルダイト化合物は T, X 原子で構成される副格子のカゴの中で弱く結合した R 原子が巨大振幅の局所的な独立振動(ラットリング)することにより，格子熱伝導率が著しく抑制されと考えられている．ラットリングの実験的証拠として，結晶構造パラメータの一つである熱振動パラメータがある．結晶を構成する他のイオンに比べて，カゴ構造の内部にあるゲストイオンの熱振動パラメータが非常に大きな値を示す場合があり，これがラットリングの存在を示唆している．また，アインシュタイン比熱の存在も，ラットリングの実験的証拠と考えられている．充填スクッテルダイト化合物 $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ に関する中性子非弾性散乱実験によると，ゲストイオンの非調和性は確認されず，カゴとの相互作用があることが指摘されているが⁽¹⁾，ゲストイオンの振動に関連する低励起の光学フォノンは観測されており，これが低い熱伝導率に寄与していることは間違いないと思われる．そこで，本論文では，ゲストイオンが大きく調和振動することも含めて，ラットリングと呼ぶこととする．

本研究では，顕著なラットリング効果が期待される新しい物質を探索・創製し，実験的に局在非調和フォノンの存在を確認し，格子熱伝導率との関連を詳細に調べ，第一原理計算と実験結果との

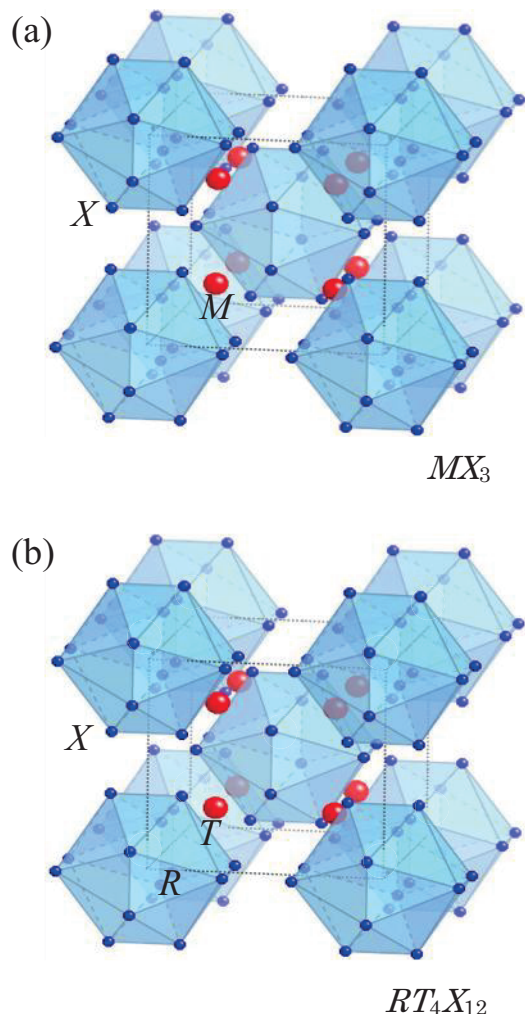


図1 非充填スクッテルダイト化合物 MX_3 (a) と充填スクッテルダイト化合物 RT_4X_{12} (b) の結晶構造

比較により，格子熱伝導率の低減機構を解明することを目的とした．

3 研究手法

3.1 試料合成

新規充填スクッテルダイト化合物の多結晶試料の合成には，高温高压合成法を用い，立方体の圧力媒体を6方向から均等に加圧できるDIA型キュービックアンビル装置(UHP500)および正八面体の圧力媒体を8方向から均等に加圧できる川井型2段式マルチアンビル装置(UHP1500)の2台の大型プレスを用いた．合成条件は2~5GPa，温度550~1100℃である．

3.2 結晶構造解析

試料の同定には湾曲 IP X 線回折装置を使用し、Co K α 線を用いた粉末 X 線回折法により行った。精密構造解析には、SPRING-8 のビームライン BL10XU において放射光 X 線を利用して行った粉末 X 線回折実験データを用い、リートベルト法により構造決定を行った。高压下における粉末 X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学研究センター(PF)のビームライン BL18C において放射光 X 線を利用して行った。高压発生装置としてダイヤモンドアンビルセルを用いた。

3.3 物性評価

得られた試料の電気抵抗、比熱、ゼーベック係数、熱伝導率の測定には物理特性測定装置 PPMS (Quantum Design 社製)を使用し、電気抵抗測定は直流 4 端子法、比熱は緩和法、ゼーベック係数、熱伝導率の測定は定常法により行った。

3.4 分子動力学(MD)シミュレーション

充填スクッテルダイト化合物における結晶中の各原子の熱振動を調べることが目的に、古典的分子動力学(MD)シミュレーションを行い、パワー・スペクトルの解析を行った。シミュレーションの結果は、本特集の澤口らの記事を参照して頂きたい (9 ページ)。

4 研究成果

4.1 カゴ状構造を持つ新物質探索

これまで常圧下のフラックス法では合成できなかった As 系充填スクッテルダイト化合物を高温高压合成法により合成できることを見出し、アルカリ土類金属元素の Ba や重希土類元素を含む新規充填スクッテルダイト化合物 BaFe₄As₁₂, BaRu₄As₁₂, BaOs₄As₁₂, GdFe₄As₁₂, TbFe₄As₁₂⁽²⁾ などの合成に成功した。また、新カゴ状物質である CeFe₂Al₁₀ の高压合成に成功した。詳細は本特集の川村らの記事を参照して頂きたい (13 ページ)。また、Ce や La を主成分とする混合希土 (ミッシュメタル, Mm と表記される) を含む新規充填スクッテルダイト化合物 Mm_xCo₄Sb₁₂, MmFe₄Sb₁₂, MmFe₃CoSb₁₂ などを合成することに成功し、実用化されている CeFe₃CoSb₁₂ と同程度の性能を有することが確認できた。

4.2 ラットリングを実験的に確認

新物質 GdFe₄As₁₂ を含む多くの充填スクッテルダイト化合物の放射光 X 線を利用した粉末 X 線回折実験を行い、リートベルト解析により、結晶構造パラメータ (X 原子の座標, 原子間距離, 結合角), 熱振動パラメータを求めた⁽³⁾。測定を行った化合物の中で、GdFe₄As₁₂ の Gd 原子 (As 原子の作るカゴ構造の中に位置し、ゲスト原子と呼ばれる) の熱振動パラメータが最も大きな値を示し、顕著なラットリング効果が期待できる。GdFe₄As₁₂ は常圧での合成報告がなく、高压下でのみ合成可能な物質であり、準安定状態の高压相がクエンチされている可能性がある。高压合成により、Gd よりさらに重い重希土類元素を含む充填スクッテルダイト化合物が合成できれば、さらに顕著なラットリング効果が期待できる。

得られた新物質に関して、結晶構造の圧力依存性についても系統的に研究した。高压下における粉末 X 線回折実験を行い、10GPa までの圧力範囲では、結晶構造は安定しており、構造相転移などの異常は観測されなかった。格子定数からセル体積を計算し、その圧力変化から体積弾性率を Birch-Murnaghan の状態方程式をフィットさせて算出した。体積弾性率は物質の硬さを表す物理量であるが、同様に硬さの指標の一つであるデバイ温度との比較を行った。その結果、充填されるイオンの価数により異なる傾向が見られ、ラットリング効果との関連が示唆される。このように、新規の As 系化合物の合成により、P 系と Sb 系の隙間を埋めることができ系統的な研究が可能になった。

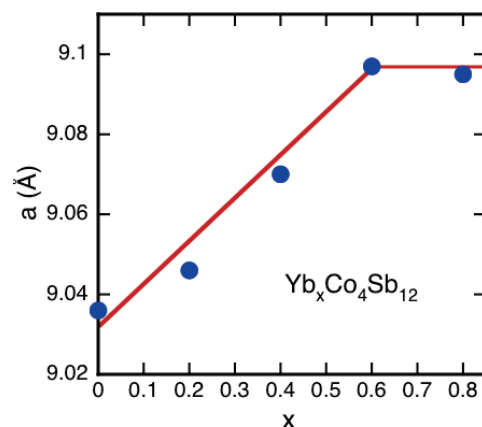


図2 Ybの仕込み値 x に対する $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の格子定数 a の変化

4.3 Yb 充填による格子熱伝導率の低減

非充填スキテルダイト化合物 CoSb_3 に希土類元素の Yb を部分的に充填させた $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ は高い性能指数を示す n 型の熱電材料として知られているが, 常圧での合成では, Yb の充填率は 20% 以下に留まる⁽⁴⁾. 本研究では高温高压合成法により, 高い充填率の $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の合成を試み, Yb の充填量に対する格子熱伝導率など熱電特性の変化を調べた. 図 2 に, Yb の仕込み値 x に対する 2 GPa で合成した $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の格子定数 a の変化を示す. x の増加とともに格子定数 a は増大するが, $x=0.6$ 以上では増大は見られなくなる. このことから, 2 GPa での合成では, CoSb_3 への Yb の充填率は 60% が限界と考えられるが, 高压合成法を用いることで, 高い充填率の $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の合成が可能であることが実証できた. さらに, Yb の充填率の増加にともない $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の格子熱伝導率(κ_L)は大きく減少した (図 3). これは, Yb 原子が顕著なラットリング効果を示すことを強く示唆する結果である.

4.4 非充填スキテルダイト化合物の自己充填反応

多くのカゴ状化合物は, カゴ内部に充填されたゲスト原子によって結晶構造が保たれており, ゲスト原子が抜けた構造は安定して存在しない. しかし, スキテルダイト化合物には, カゴ内部にゲスト原子が存在しない, 非充填スキテルダイト化合物 MX_3 ($\square\text{M}_4\text{X}_{12}$) (\square =空隙, $\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$, $\text{X}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) が安定して存在する. ラットリング研究には, その舞台となるカゴ状構造そのものの安定性を調べることも重要である. 非充填スキテルダイト化合物は, 12 個の X 原子が 20 面体のカゴを形成し, その中心は空隙となっている (図 1(a)). このカゴ内部の空隙は, $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ などに代表されるように, 一つの希土類イオンが充填できるほど大きく, 結晶構造内に大きな空隙を有する結晶構造となっている. また, カゴを形成する原子間 (X-X 原子間) の強い共有結合のため, これまでは, 原子密度の低い結晶構造であるにもかかわらず, 非常に高い圧力まで安定な結晶構造が保たれることが報告されていた. ところが, 最近の高压下粉末 X 線回折実験から, 非充填スキテルダイト化合物 CoSb_3 の圧力誘起構造変化が報告された⁽⁵⁾. この論文では, 不可逆的な圧力-体積曲線と加圧後にセル体積が増大する異常が報告されており, カゴ

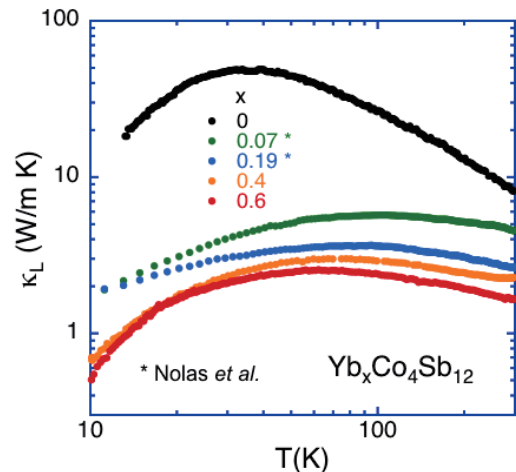


図3 $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の格子熱伝導率 κ_L の温度変化

を形成している一部の Sb 原子がカゴ内部の空隙に押し込められた, “自己充填反応” モデル ($\square\text{Co}_4\text{Sb}_{12} \rightarrow \text{Sb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$) で説明できることを提唱している. 実際に提唱されているモデルの現象が起こっていると仮定すると, カゴ内部に充填された Sb が, $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ などの充填スキテルダイト化合物で見られているような, ラットリング効果を起こす可能性があり, 格子熱伝導率 κ_L を低減させることが期待でき, 性能指数 Z を向上させると考えられる. しかし, 約 40 GPa の高い圧力下で起こる現象であるため, 実験の困難さから, ほとんど詳細な研究はされていなかった. 我々は, 放射光 X 線を用いた高精度の実験を行い, 自己充填反応の妥当性を確認した⁽⁶⁾. また, CoSb_3 と同じ結晶構造を持つ RhSb_3 , IrSb_3 , TA_3 ($T=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) でも同様の現象が起こることを初めて示し, 非充填スキテルダイト化合物の高压下における結晶構造の不安定性について, 系統的に評価することが可能となった. 自己充填反応は室温以上の温度ではより低い圧力で起こることも確認された.

5 まとめ

カゴ状構造を有する希土類化合物の熱電変換材料への応用を目指した基礎研究を行った. 典型物質の合成により, ラットリングに起因すると考えられる現象を実験的に確認し, 格子熱伝導率の低減に関する新たな知見を得た. また, 非充填スキテルダイト化合物の自己充填反応は, 高温圧力処理により熱電特性を向上させる可能性を示した.

これは次世代熱電変換材料開発に新たな指針を与えるものであると考えられる。

参考文献

- (1) C. H. Lee, I. Hase, H. Sugawara, H. Yoshizawa, and H. Sato, Low-Lying Optical Phonon Modes in the Filled Skutterudite $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 123602 (5 pages).
- (2) C. Sekine, K. Ito, K. Matsui, and T. Yagi, Magnetic Properties of New Filled Skutterudite Compounds $\text{GdFe}_4\text{As}_{12}$ and $\text{TbFe}_4\text{As}_{12}$, J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012120 (4 pages).
- (3) K. Takeda, K. Ito, J. Hayashi, C. Sekine, and T. Yagi, Structural and Electrical Properties of New Filled Skutterudite Compound $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ Prepared at High Pressure, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA029 (3 pages).
- (4) G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton IV, and T. M. Tritt, High Figure of Merit in Partially Filled Ytterbium Skutterudite Materials, Appl. Phys. Lett. **77** (2000) p1855-1857.
- (5) A. C. Kraemer, M. R. Gallas, J. A. H. da Jornada, and C. A. Perottoni, Pressure-Induced Self-Insertion Reaction in CoSb_3 , Phys. Rev. B **75** (2007) 024105 (5 pages).
- (6) K. Matsui, K. Yamamoto, T. Kawaai, Y. Kawamura, J. Hayashi, K. Takeda, and C. Sekine, Structural Instability of Unfilled Skutterudite Compounds MX_3 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$, and Ir ; $\text{X} = \text{As}$ and Sb) under High Pressure, J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 104604 (7 pages).